

中華民國經濟部智慧財產局

INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
REPUBLIC OF CHINA

茲證明所附文件，係本局存檔中原申請案的副本，正確無訛，
其申請資料如下：

This is to certify that annexed is a true copy from the records of this
office of the application as originally filed which is identified hereunder:

申請日：西元 2002 年 11 月 22 日
Application Date

申請案號：091134027
Application No.

申請人：私立逢甲大學
Applicant(s)

局長
Director General

蔡練生

發文日期：西元 2003 年 10 月 8 日
Issue Date

發文字號：09221016100
Serial No.

申請日期：	91.11.22	IPC分類
申請案號：	91134027	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	銅導線置換沉積之除氧方法
	英 文	
二、 發明人 (共5人)	姓 名 (中文)	1. 劉堂傑 2. 楊聰仁 3. 楊金濤
	姓 名 (英文)	1. 2. 3.
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW 2. 中華民國 TW 3. 中華民國 TW
	住居所 (中 文)	1. 台中市西屯區青海路二段207-7號4樓之1 2. 台中市南屯區大富街95之1號 3. 台北市松山區南京東路5段23巷15弄9號2樓
	住居所 (英 文)	1. 2. 3.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 私立逢甲大學
	名稱或 姓 名 (英文)	1.
	國 籍 (中英文)	1. 中華民國 TW
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 407台中市西屯區文華路100號 (本地址與前向貴局申請者不同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1.
	代表人 (中文)	1. 52005505
	代表人 (英文)	1.



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人 (共5人)	姓 名 (中 文)	4. 楊文祿 5. 陳錦山
	姓 名 (英 文)	4. 5.
	國 籍 (中 英 文)	4. 中華民國 TW 5. 中華民國 TW
	住 居 所 (中 文)	4. 台中縣清水鎮西寧路23號 5. 台中市西屯區西屯路三段159巷96街68號5樓之4
	住 居 所 (英 文)	4. 5.
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中 文)	
	名稱或 姓 名 (英 文)	
	國 籍 (中 英 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (中 文)	
	住 居 所 (營 業 所) (英 文)	
	代 表 人 (中 文)	
	代 表 人 (英 文)	



四、中文發明摘要 (發明名稱：銅導線置換沉積之除氧方法)

一種銅導線置換沉積之除氧方法，其主要係將用來調配化學鍍銅反應溶液之溶劑，以煮沸法來將溶劑中的溶氧去除，以調配出低含氧量之反應溶液，俾使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量降低，以提高置換沉積之銅導線的電氣品質。

(一)、本案代表圖為：第 2 圖

(二)、本案代表圖之元件代表符號簡單說明：

燒杯 1 0

P E 保鮮膜 1 2

去離子純水 2

鈦金屬置換層 3 1

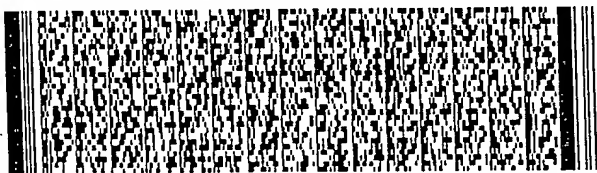
加熱器 1 1

鐵弗龍棒 1 3

晶片 3

銅膜 3 2

陸、英文發明摘要 (發明名稱：)



一、本案已向

國家(地區)申請專利

申請日期

案號

主張專利法第二十四條第一項優先

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

日期：

三、主張本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間

日期：

四、☐有關微生物已寄存於國外：

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

☐熟習該項技術者易於獲得,不須寄存。



五、發明說明 (I)

【技術領域】

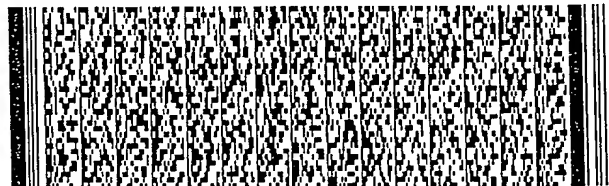
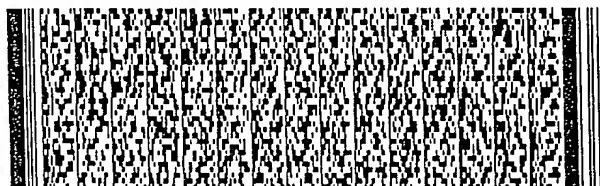
本發明係有關一種銅導線置換沉積之除氧方法，尤指一種將反應溶液中之溶氧含量去除，以有效降低化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量之除氧方法。

【先前之技術】

按，目前運用於 V L S I（超大型積體電路）與 U L S I（甚大型積體電路）製程中的鍍銅技術有 P V D、C V D、Electroplating、Electroless deposition 等方法，其中以 P V D 技術所獲得的銅膜電阻值品質最佳，然而，此一技術對溝槽結構的階梯表面覆蓋率（step coverage）不均勻；而 C V D 技術雖有較佳之階梯覆蓋率，但是所獲得的銅膜較多雜質，而導致電阻質較高。再者，傳統乾式腐蝕配方無法產生揮發性高的反應產物，致使銅膜不易以乾式蝕刻技術（dry etching）形成導線。

而目前普遍採用的方法係為製程步驟較繁複，產量較低的大馬士革製程（damascene process）。是故，近來業界均戮力於將傳統應用於印刷電路板且較低成本的電鍍（Electroplating）、無電鍍（Electroless deposition）技術加以改良，以從事積體電路微型導線的製作。

然而，這些鍍液尚有對半導體製程造成污染的疑慮，且獲得之銅膜的品質，如電阻值、階梯覆蓋率、結晶品質等，都有不足而需改善之處，因此，目前尚未被業界所接受。



五、發明說明 (2)

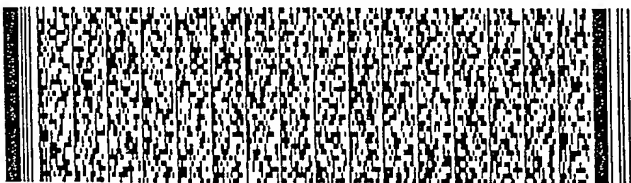
近年來電化學置換反應 (electrochemical displacement deposition, EDD) 也被提出作為製作低成本銅膜的另一選擇，一般應用於電鍍銅、無電鍍銅製程之前處理程序，以產生析鍍銅膜所需之晶種層 (seed layer)，改善後續鍍膜之結晶品質與對應的電阻值。另一應用則將多晶矽線條以置換反應 (displacement) 直接形成銅導線，迴避蝕刻技術所面臨的問題。

然而，電化學銅仍因雜質與結晶問題，而導致所獲得之銅膜品質不佳，即電阻值過高、附著不良等問題，而需依賴後續之回火處理 (annealing) 來降低電化學銅膜之電阻值。

本研究團隊曾研究以氫氣通入高溫爐，在 500°C 的溫度下進行回火處理，發現銅膜電阻值會隨回火處理時間的增長而降低，如第 1 圖所示。由此一研究結果可以推測出，造成電化學反應沉積銅膜電阻值偏高的原因，主要是由於銅膜中含氧所造成，而如何除去銅膜中之氧含量來降低化學反應沉積銅膜之電阻，便成為本發明之主要課題。

【發明內容】

本發明之主要目的，在於解決上述的問題而提供一種銅導線置換沉積之除氧方法，本發明有別於一般製程均於銅膜製作完成後方進行去氧處理，而於進行沉積成長銅膜前先行除去含氧量，本發明係藉由對用來調配化學鍍銅反應溶液之溶劑煮沸，以去除溶劑中之溶氧，而調配出低含氧量之反應溶液，俾使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧



五、發明說明 (3)

含量降低，而可達到提高置換沉積之銅導線的電氣品質的功效。

本發明之次一目的，係在於以經除氧程序之反應溶液置換沉積之銅導線的電氣品質較佳，無需進行後續之回火處理，而能有效降低化學沉積銅之製造成本。

為達前述目的，本發明之銅導線置換沉積之除氧方法，其係將化學鍍銅之反應溶液於沉積成長銅膜前，將反應溶液中之溶氧含量去除，俾使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量降低。

本發明之上述及其他目的與優點，不難從下述所選用實施例之詳細說明與附圖中，獲得深入了解。

當然，本發明在某些另件上，或另件之安排上容許有所不同，但所選用之實施例，則於本說明書中，予以詳細說明，並於附圖中展示。

【實施內容】

據本研究團隊之研究電化學反應沉積銅膜中含氧的來源主要是反應溶液中含有大量溶解的氧所致，經研究證實除去反應溶液中的氧含量即可獲得接近理想之銅導線品質。

本發明之銅導線置換沉積之除氧方法，即為一前處理程序，其主要係將化學鍍銅之反應溶液於沉積成長銅膜前，先期除去反應溶中會干擾銅膜品質之氧含量，俾使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量降低。

請參閱第 2 圖，本發明之主要實施例之除氧方法如下

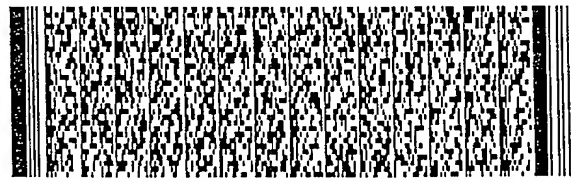
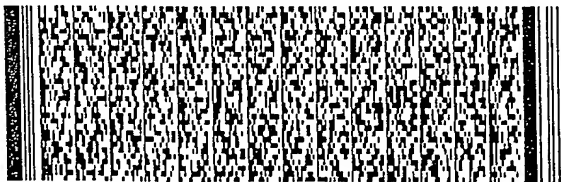


五、發明說明 (4)

1. 準備已經電子級清潔程序處理過之鐵弗龍 (Teflon) 燒杯 10 一只。
2. 將去離子純水 2 (D.I. water > 8M) 一公升注入燒杯中，以作為調配反應溶液之溶劑。
3. 將燒杯 10 置於加熱器 11 上加熱至純水沸騰 2 分鐘，加熱過程中杯口不加蓋任何物品，以去除純水 2 中之溶氧。
4. 將燒杯 10 自加熱器 11 上移開，並以 P E 保鮮膜 12 封住杯口，以阻絕外在氧氣持續溶回溶劑中，並靜置 40 分鐘，使其冷卻。
5. 掀開 P E 保鮮膜，將 40ml 的氫氟酸 (BOE) 與 4 g 之硫酸銅 (CuSO_4) 加入燒杯 10 中，再以鐵弗龍棒 13 攪拌均勻調配成反應溶液。至此，即已調配出本發明中之超低含氧量的化學鍍銅反應溶液。
6. 將預先製成具有鈦金屬置換層 31 之晶片 3，置入化學鍍銅反應溶液中 8 分鐘，以進行置換沉積銅之反應。
7. 將晶片 3 取出，即可於其表面獲得高品質之銅膜 32。

需附帶一提的是該晶片 3 之製程如下：

1. 準備工業用電子等級之矽晶片。
2. 以高溫爐成長 wet oxide 層 1500 埃，以作為絕緣之用。



五、發明說明 (5)

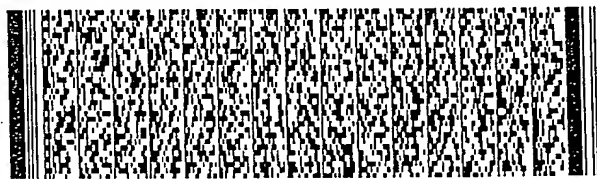
- 3 · 以 PECVD 成長一層 Si_3N_4 5.00 埃，以提供絕緣與抗腐蝕功能。
- 4 · 以濺鍍設備成長 TiN 100 埃，用於強化上層之鈦金屬層與底層絕緣層間之黏附情形。
- 5 · 以濺鍍設備成長 3000 埃厚之鈦金屬的置換層 31。

以前述製程製得之晶片 3 可於本發明前述之置換沉積銅反應中獲得較佳之效果。

而以本發明之方法所製得之銅膜或銅導線具有常低之電阻值，如第 3 圖中之 B 點所示，經實測其平均電阻值僅為 $1.96 \mu\Omega\text{-cm}$ ，已經常接近銅塊材之理想電阻值（約 $1.67 \mu\Omega\text{-cm}$ ），且與習用化學鍍銅方法所製得之銅膜的電阻值相較，如第 3 圖中之 A 點所示，本發明所製得之銅膜或銅導線的電阻值極低，不需再經由回火處理等後續程序處理。

綜上所述，本發明前述之除氧方法中，由於先期除去反應溶中會干擾銅膜品質之溶氧含量，而製得超低含氧量之化學鍍銅反應溶液，使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量降低，而獲得低電阻、高可靠度之高品質銅導線。再者，本發明所製得之銅導線的電氣品質較佳，無需進行後續之回火處理，而能有效降低化學沉積銅之製造成本。

以上所述實施例之揭示係用以說明本發明，並非用以限制本發明，故舉凡數值之變更或等效元件之置換仍應隸屬本發明之範疇。



五、發明說明 (6)

由以上詳細說明，可使熟知本項技藝者明瞭本發明的確可達成前述目的，實已符合專利法之規定，爰提出專利申請。章節結束



圖式簡單說明

第 1 圖係於 500 °C 下進行回火處理之回火時間與電阻值之關係圖

第 2 圖係本發明除氧方法之各步驟的示意圖

第 3 圖係本發明之方法與習用化學鍍銅方法所製得之銅膜的電阻值之關係圖

【圖號說明】

(本發明部分)

燒杯 10

加熱器 11

P E 保鮮膜 12

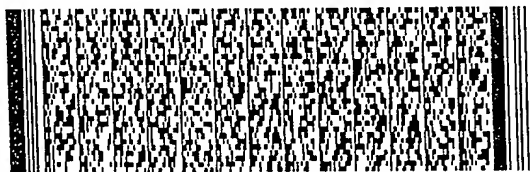
鐵弗龍棒 13

去離子純水 2

晶片 3

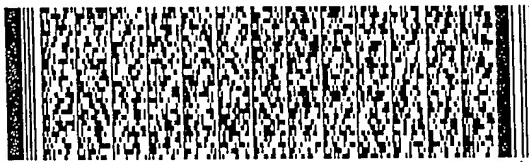
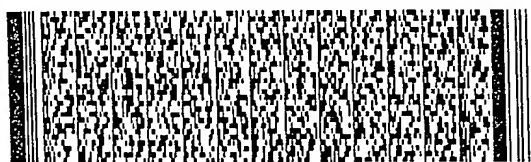
鈦金屬置換層 31

銅膜 32



六、申請專利範圍

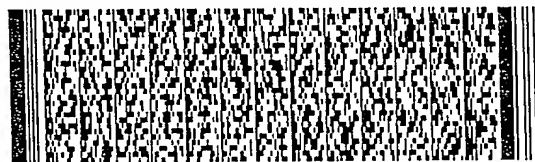
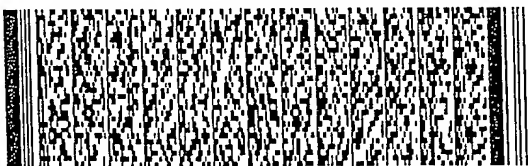
1. 一種銅導線置換沉積之除氧方法，其係將化學鍍銅之反應溶液於沉積成長銅膜前，將反應溶液中之溶氧含量去除，俾使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量降低。
2. 依申請專利範圍第1項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中對反應溶液去除溶氧之程序係於調配反應溶液之前，將溶劑中溶氧去除，俾以調配出低含氧量之反應溶液。
3. 依申請專利範圍第2項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中係以煮沸法來將溶劑中溶氧去除。
4. 依申請專利範圍第3項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中將溶劑煮沸除氧後，於冷卻之過程中係將外在之氧氣阻絕，以防止外在氧氣持續溶回溶劑中。
5. 依申請專利範圍第4項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中將溶劑與外在氧氣阻絕之方法係將承裝溶劑之容器密封以阻絕外在氧氣持續溶回溶劑中。
6. 一種銅導線置換沉積之除氧方法，其係將用以調配化學鍍銅之反應溶液的溶劑加熱煮沸，再將承裝溶劑之容器封口後靜置冷卻，以阻絕外在氧氣持續溶回溶劑中，於溶劑冷卻後再調配成超低含氧量之化學鍍銅反應溶液，俾以該化學鍍銅反應溶液供半導體晶片進行化學鍍銅時，能使化學鍍銅所沉積成長之銅膜中的氧含量降低。
7. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧



六、申請專利範圍

方法，其中用以調配化學鍍銅之反應溶液的溶劑係為去離子純水。

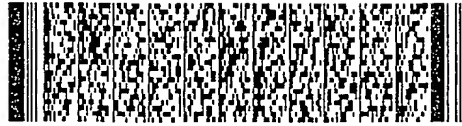
8. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中承裝溶劑之容器於承裝溶劑之前需經電子級清潔程序處理，以確保容器之清潔。
9. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中對溶劑進行加熱煮沸之程序時，係將溶劑加熱至沸騰後2分鐘，才停止加熱。
10. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中加熱後之溶劑需靜置冷卻40分鐘。
11. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中對容器封口之方法係以PE膜來封閉容器之開口。
12. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中調配反應溶液時，係於一公升之溶劑中添加40 ml的氫氟酸BOE與4 g之硫酸銅CuSO₄，再以鐵弗龍棒攪拌均勻調配成反應溶液。
13. 依申請專利範圍第6項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中該晶片係於欲沉積出銅導線之部份預先以濺鍍設備成長一鈦金屬之置換層。
14. 依申請專利範圍第13項所述之銅導線置換沉積之除氧方法，其中該鈦金屬之置換層的厚度係為3000埃。



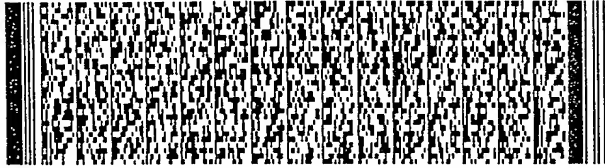
第 1/13 頁



第 2/13 頁



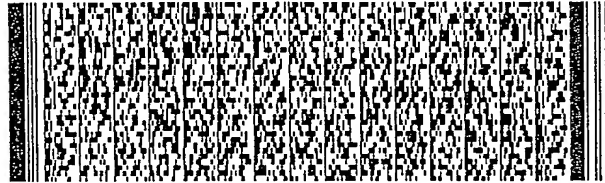
第 3/13 頁



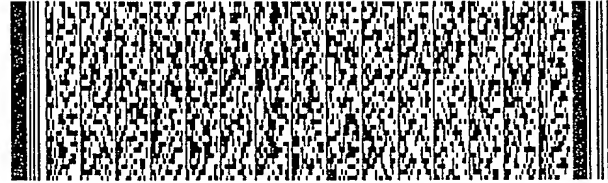
第 4/13 頁



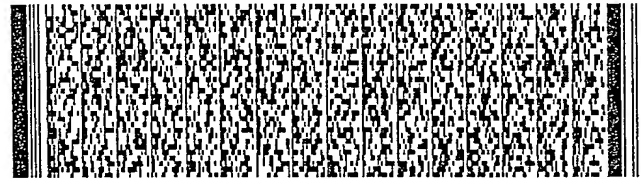
第 5/13 頁



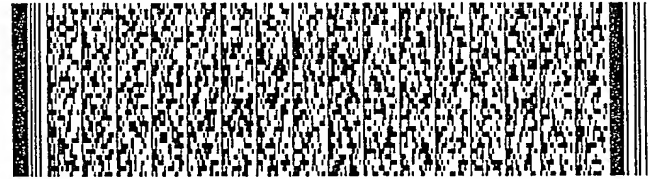
第 5/13 頁



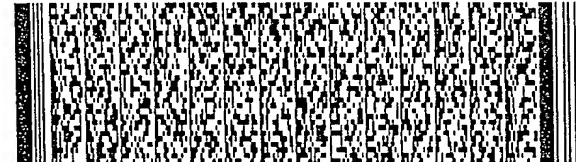
第 6/13 頁



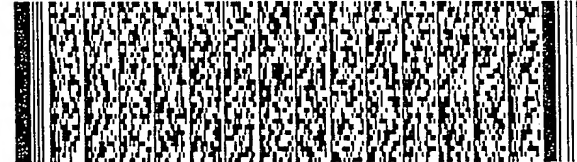
第 6/13 頁



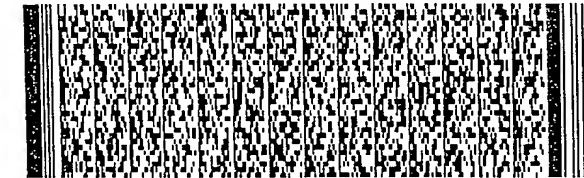
第 7/13 頁



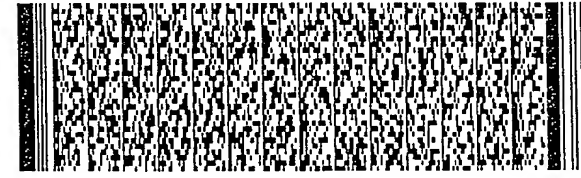
第 7/13 頁



第 8/13 頁



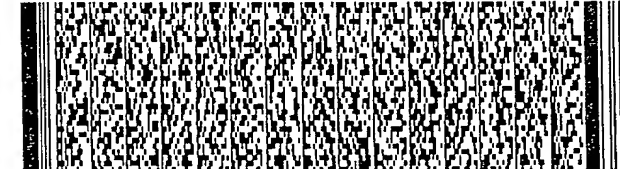
第 8/13 頁



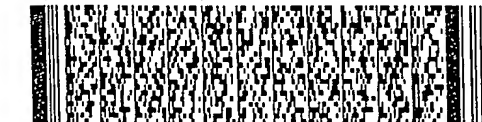
第 9/13 頁



第 9/13 頁



第 10/13 頁



第 11/13 頁



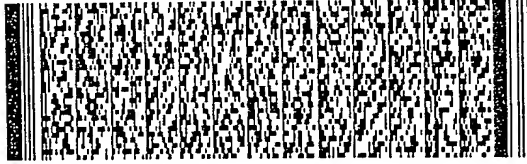
第 12/13 頁



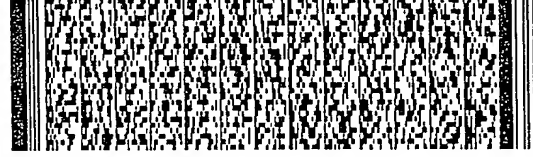
第 12/13 頁

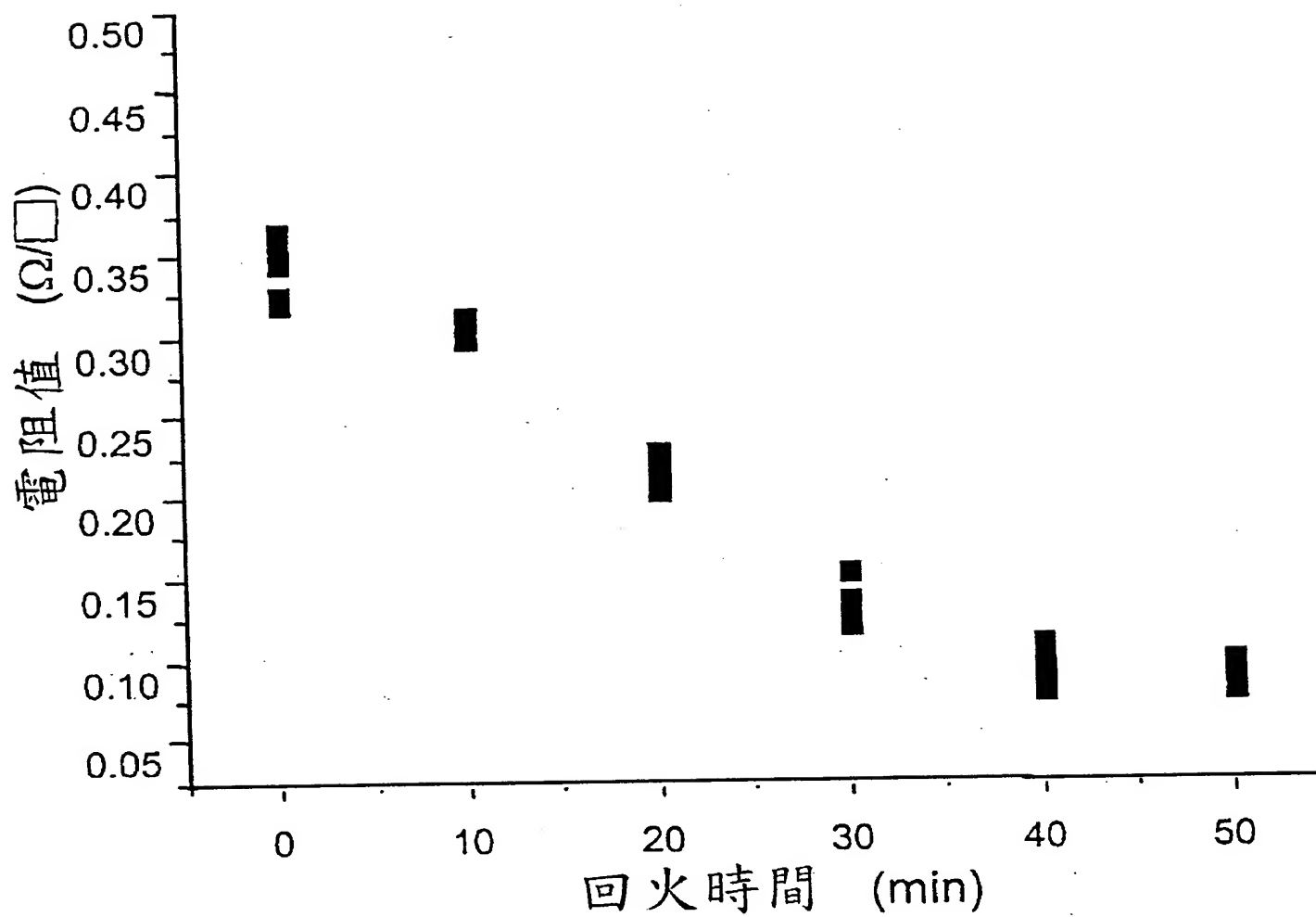


第 13/13 頁

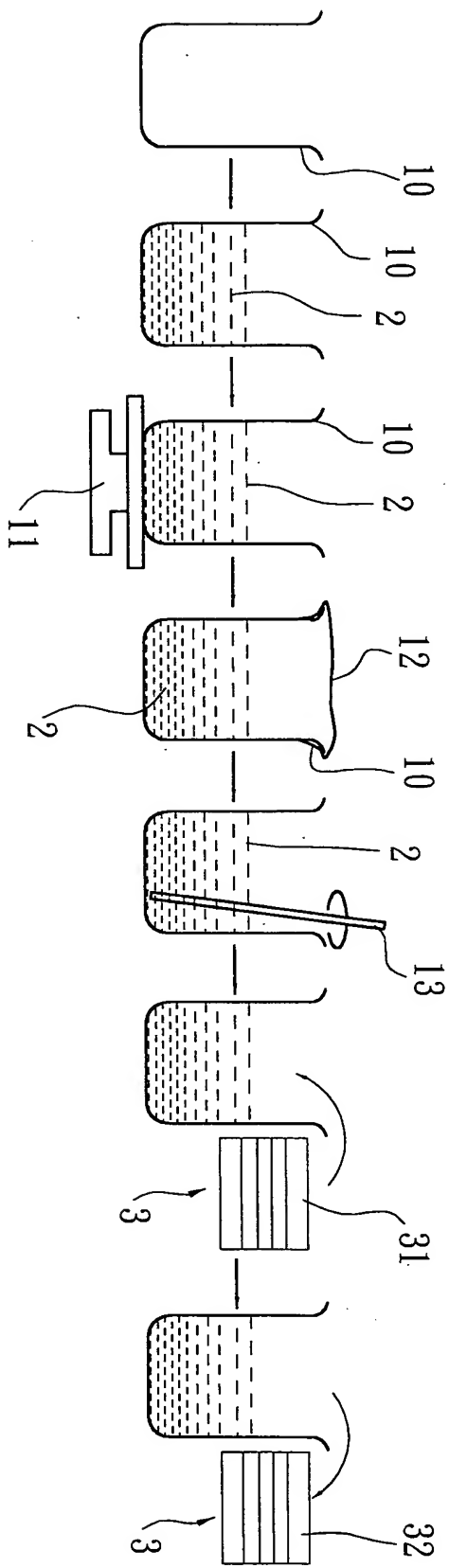


第 13/13 頁

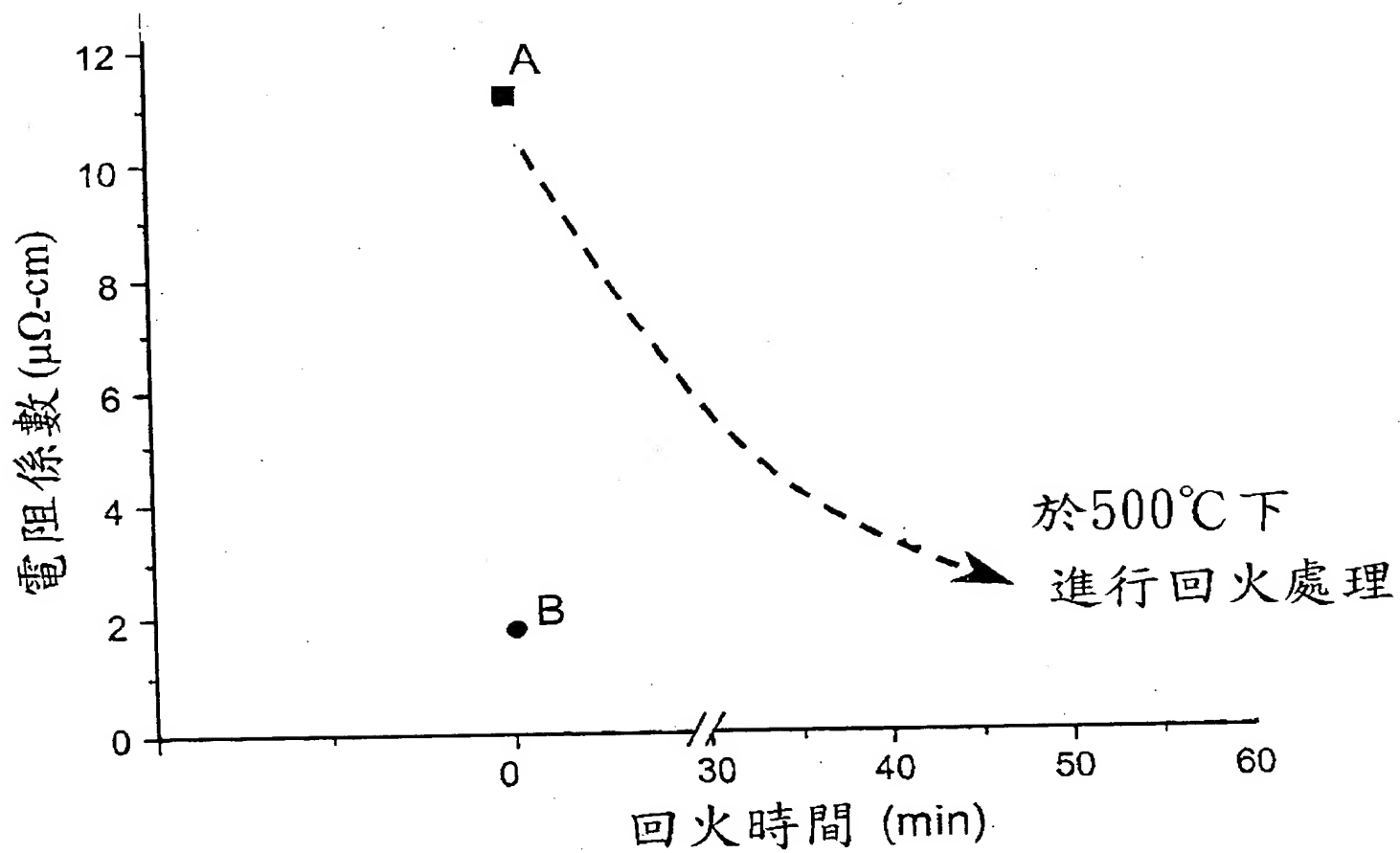




第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖